PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-116741

(43) Date of publication of application: 21.05.1988

(51)Int.Cl.

B01J 23/56 B01D 53/36 B01J 23/76

(21)Application number: 61-262521

(71)Applicant:

TOYOTA MOTOR CORP

TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing:

04.11.1986

(72)Inventor:

MATSUMOTO SHINICHI

MIYOSHI NAOTO KIMURA MAREO OZAWA MASAKUNI ISOTANI AKIO

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

PURPOSE: To prevent the lowering in purifying capacity at high temp., by forming a catalyst for purifying exhaust gas by supporting a catalytic metal by a catalyst supporting layer consisting of cerium oxide and zirconium partially present as a composite oxide. CONSTITUTION: A catalyst for purifying exhaust gas is formed by supporting a catalytic metal by a catalyst supporting layer consisting of cerium oxide and zirconium oxide partially present at least as a composite oxide or a solid solution. In this case, the cerium atom and zirconium atom supported as the composite oxide or solid solution are pref. constituted so that the atomic ratio of the number of zirconium atom to that cerium atoms is 5:95W80:20. As the catalytic metal, a noble metal such as Pt, Rh, Pd, Ir, Ru or the like can be used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑲ 日本国特許庁(JP)

砂特許出頭公開

四公開特許公報(A)

昭63-116741

@Int,Cl.1	識別記号	庁内整理番号		❷公開	昭和63年(1988) 5月21日
8 01 J 23/56 9 01 D 53/36 E 01 J 23/76	3 0 1 1 0 4	A - 7918 - 4G A - 8516 - 4D A - 7918 - 4G	窄 查篩求	未請求	発明の数	1 (全8頁)

夕発明の名称 排気ガス浄化用触媒

郵特 願 №61-262521

❷出 願 昭61(1986)11月4日

砂発 明 者 松 本 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 紆 **砂発** 明 直 人 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 君 伊発 明 杀 愛知県愛知郡長久手町大字長承字樹道41番地の1 株式会 木 村 夫 社登田中央研究所内 89 愛知県愛知郡長久手町大字長淑字樹道41番地の1 株式会 四発 小 正 邦 社豊田中央研究所内 トヨタ自動車株式会社 愛知県韓田市トヨク町1番地 ②出 願 人 採式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長母字横道41番地の1 ⑪出 顧 人 所

30代 理 人 弁理士 大川 宏 外1名

最終質に続く

明 48 🖪

1、発明の名称

遊気ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 散傷監論問と、禁煙吸退物理に固持された 熱燃金属と、からなる絶気ガスが化用触媒において、

議放製組設器はセリウム酸化物とジルコニウム酸化物とを含み、酸セリウム酸化物と酸ジルコニウム酸化物の少なくとも一郎は複合酸化物または
図部体として存在していることを特徴とする提供
ガスか化用放性。

(2) 的記憶会改造物また総図容体として銀行されたセリウム原子とジルコニウム原子とはほセリウム原子とはまなりの原子とはほかりウム原子故に対する観りルコニウム原子故の原子比が5/95~80/20となるように構成されている特許対求の範囲第1項記載の即位がよか化用検収。

3. 発明の器規な設備 [産業上の利用分野] 本発明に自動車エンジンなどの内型機関から排出される存気ガス中に含まれるCO(一般化炭粉)、HC(成化水素)、NO×(窒素酸化物)を除去して存化する評気ガス存化用動場に関するものである。

[使来の政折]

提来自動車の排気ガス搾化用無線は、一般に無線追導間と、触媒追特度に重持された放展金銭と、からなるものが知られている。そして効率良い浄化を目的として、確々の換気ガス浄化用触媒が顕発されている。

財えば特公的59-41775号、特殊昭59-90695号、特公明58-20307号などには、セリウムを利用した技術が開示されている。これらの排棄がス厚化用無媒ではセリウムは配化物として存在し、(1)式に示す反応により股際を放出あるいは取込み(融業ストレージ明)、COおよびHCの離化反応およびNOxの違元反応を明節して毎化効準の向上を図るものである。

CeO: == CeO:=x + 千0: -- (1)

特開昭63-116741 (2)

ところで上記(1)式の反応は健化セリウム粒子環面で生じることがわかっている。しかしながら上記気味の体質ガス浄化頂機塊では、800℃以上の磁場でで用いられると敗化セリウムが拡放展して表面質が減少する場合があった。使って配置ストレーツ能の低下により浄化性能が低下するという不異名があった。

> C e 1-2 L ax O :-4... (2') (0.3 \$ 2 ≤ 0.5)

を形成したものが研示されている。

この許気ガス浄化局感媒は、複合度化物の水タル石物製造に関系型も変化の終子を築まるを

股券ストレージ効果に耐久性をもたせたものである。しかしながらこの辞気ガス浄化用度性においても、上記ほどではないが変化セリウムに対成及が生じ、浄化性的が低下することがわかった。 【発明が解放しようとする問題点】

本売的は上記事情に振みてなされたものであり、 高器度下における酸化セリウムの粒成反を向訴し、 浄化性暗の低下を防止した体質ガス準化用肢棒を 関係するものである。

[問題点を解決するための手段]

本党明の許気ガスが配用触媒は、放路組貨器と、 触媒組持層に組持された触媒会既と、からなるが 気ガス浄化利無数において、

触媒復行的はセリウム酸化物とフルコニウム酸化物とを含み、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物の少なくとも一節は複合酸化物または同称体としてが在していることを特性とする。

放復組度履は放政金属が追切されるものであり、 別えば比会頭後の大きな活性アルミナ、ジルコニア、数化チクンなどを用いることができる。一般

にはナーアルミナ、 6 ー アルミナなどが用いられる。 なみ、 19 単風投船は、 そのままの状態で同いてもよいし、 資体基材を用い、 その担体基材表面に 16 世級投資を形成してもよい。

なお食体無対はハニカム形状のモノリス 食体数材、あるいはペレット状の食体が対など、 笑楽と同様のものを用いることができる。また偽体を材の材質は、コージェライト、ムライト、アルミナ、マグネシア、スピネルなどのセラミックス、あるいはフェライト調などの耐熱性金属など公割のものを用いることができる。

助鉄の特徴に取得される放送金属としては、自金(Pt)、ロジウム(Ph)、バラジウム(Pd)、バラジウム(Pd)、バテンウム(Ru)、オスミウム(Ge)などの賃金属、あるいはクロム(Cr)、ニッケル(Ni)、バナジウム(V)、類(Cu)、コバルト(Go)、マンガン(Mn)などの中全国など、使業と同様のものを用いることができる。

本発明の最大の物質は、破場固治師はセリウム

数化物とジルコニウム酸化物とを含み、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物の少なくとも一部は複合酸化物または尿道体として存在しているところにある。

酸化セリウムは甲数酸化物では粉成度し多く、本質問題のの研究によれば、1000でで加熱すると前後の、1 μ m 超級にまで粒成反することがわかっている。そして1000で加熱後に(3)はの反応によりCOを停化しようとしても、反応率はほとんどゼロとなってしまい。破別ストレージ的が響しく低下する。

なお、本種明報らは、酸化セリウム研末にオキシ間数ジルコニウム水溶散を含扱させ、もう一方

特開昭63-116741 (3)

R 9 ₹

無料担待層にセリウム酸化物とツルコニウム酸化物とを含む複合酸化物、または固醇体を形成するには、セリウム場およびジルコニウム医の水溶液を同時にあるいは別々に触球組料器に含氮させ、600℃以上の温度で気成することにより行うことができる。またセリウムおよびツルコニウムの少なくとも一方に関化物を用い、触機和物質形成

Sample	格品系	格子定数(人)
CeO:粉末	立方码	5. 414
C80:+Zr (20mo 1%)	Ť.	5. 404
CeO++Zr (40mo 1%)	t	5. 405
Zr0z+Ce (40mc1%)	立方品(C90:) + 正方易(ZrO2) + 単利品(*)	_
2r0:+Ce (20mo1%)	周上	_
ZrOi	斯智 學	-

時に話述アルミナ的末とな合語 B O O で以上の超版でが成して行うこともできる。 温度がかられるのではより低いと数合酸化物 またに倒れが生なるのにく、 歴化セリウムの 粒成反が生じやすくないないない なお、 酸化セリウムと 後化シルコニウムと はない なか を 位ま しいが、 少なく と もー 都 で あって も 彼 いうまで ひない。

また酸化セリウムと酸化ジルコニウムとは放保

心は四内部に存在していてもよいし、目特度表別に付付されたような状態で存在していてもよい。 特に目待題表面にあれば辞気ガスとの接触が容易 であり、 熱来ストレージ能を最大に発揮できるの で連絡性能が特に向上する。

をお、セリウムとフルコニウムとの比率は特に 制限されないが、 収金限化物または 向間体 として 現時されたセリウム原子とシルコニウム原子とは、 セリウム原子の数に対するジルコニウム原子の数 の原子比が5 / 9 5 ~ 8 0 / 2 0 となるように指 成するのがびましい。この原子比が5 / 9 5 より 成するのがびましい。この原子比が5 / 9 5 より 水さいと 酸化 セリウム に 粒皮長 が生じ やすくなり、 8 0 / 2 0 より 大きく なると 酸素ストレーシのが 不足して 作化性能が 似下するようになる。

[発明の作用および効果]

本現明の辞集ガス浄化用機構では、触媒は特度はなりウム酸化物とフルコニウム酸化物とも含み、 でリウム酸化物とブルコニウム酸化物の少なくと も一部は複合酸化物または固度体として存在して いる。そしてその機構はまだ明らかとなっていな いが、複合酸化物または簡潔体として存在することにより数化セリウムの複数反が抑制されている。

すなわち本発明の終気ガス浄化相放妖によれば、 高級下で使用した場合の関化セリウムの飲収費が 抑制されるので、酸化セリウム自体の表面結は充 分大きな切を推得できる。従って限化セリウムの 酸素ストレージ的が低下するような不具合がなく、 浄化性能を長期に裁って意像に投資することがで

[实施例]

以下実施例により具体的に説明する。

(实施厕1、此位别1)

アルミナ含有年10×1 %のアルミナソル700日と、アルミナ特末1000日と、 煮漬水300日と、 煮漬水300日とを混合し、 飛得してスクリーを調整した。 このスラリーに コージェライト 質からなるハニカム 形状のモノリス 放射 化体 益材を 1分 内 没 変 代 引 を上げ、 智気能により セル内の スラリーを 収 き 飛ばし 150℃で 1時間 セ 最後、 700℃ で 2時 間 性 成した。 この 過作を 2回 後度した 節性 アルミナ

特開昭63-116741 (4)

からなる無疑担待慰を形成した。

次に何段セリクム(Ce(NO))))がO.
り8mol/I およびオキシ関係ジルコニウム
(ZrO(NO));〉がO. 32mol/I 溶 なした複合水皮反に、静起無解相特限を砂成した モノリス量体整材を1分周接過模引き上げ、合分 な水分を吹き爪はして200でで3時間乾燥した。 空気中もり0℃で5時間焼成した。これにより硬 化セリウムおよび酸化シルコニウムを含む無照担 持限をもっモノリス退体基材(1A)を砕た。

をあ、預数セリウムがオキシ預数ジルコニウムがおける。 のははが異なる。 のははいり、第年をおける。 はびジルコニン・リン・ロックスはいり、はいいでは、 はびジルコニン・リン・ロックスはいいでは、 はいいのでは、またが、これでは、 はいいのでは、またが、これでは、 はいいのでは、またが、これでは、 はいいのでは、またが、これでは、 はいいのでは、またが、これでは、 はいいのでは、またが、これでは、 はいいのでは、またが、これでは、 はいいのでは、またが、これでは、 はいいのでは、またが、 はいいのでは、またが、 はいいのでは、またが、 はいいのでは、 はいのでは、 はいのでは

別い、ジニトロジアンミン白金を1.00/16 含む水溶液、塩化パジジウムを1.00/16 含む水溶液がよび塩化ロジウムを0.20/16 含む水溶液を同いて、上記と同様にしてそれぞれの基材に白金(Pt)、パラジウム(Pd)およびロジウム(Rh)を返済させて放成化し、第3級に示す 実施例1K~10および比較例16、比較例17の非気ガスを化用触媒を同た。

好られたそれぞれの後気ガス浄化溶剤域について、3~ 直列 6 気筒エンジンの排気系に取付け、型料比(A/F)を14.6、入ガス遺産850℃の条件で200時間耐久飲食を行った。そして耐久減效後のそれぞれの及ばについて、限久試験と同一のエンジンを問い、A/F = 1 4 . 6、入ガス温度400℃の条件下でHC、CO、NOxの多化学を制定した。

また NR 理金配を総持する前の上記モノリス DA 体 登場(1 5~1 3)について、それぞれ1000 でで5 时間 内 透し、その 接 優 化 芽間 気 中 9 0 0 で に 登録した 数、600 でに 保った 状態で 一 液 化 砂 また上記モノリス担体整切(1A~1G)を用い、塩化パラクウムを1.5g/1 含む水溶液的よび塩化ログウムを0.2g/1 含む水溶液を用いて、上記と関係にしてそれぞれの整材にパラジウム(Pd)およびロジウム(Rh)を取得させ、第2隻に余字実施例1~~1」および比較例1c、比較例1do炒煮ガスを化粉燥機を切た。

さらに上記モノリス個体基材(IA~1G)を

1		€Z	KK 85	<u> </u>		#	# # #
1.8	<u></u>	10	2	1 d	16	e į	10
γL		18	16	10	16	11:	16
O. OB		0. 18	0. 20	6, 24	6.32	0.4	r
0.32		0.24	0. 20	0. 18	0.08	-	0, 4
1.0	\Box	1	1	1	÷	1	1
0.3		1	r	1	ł	-	-
92 93	8	3	92	81	91	88	90
85 6	8	88	06	68	88	78	69
87 6	8	6.8	88	88	89	86	7.1
72 17	7	78	79	78	80	10	0
13 [1	ı	13 (14	1.5	10	110	30
	١						

特開昭 63-116741 (5)

			~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	揺			
		91.	思	-		#	- 43 X
	11	10	4	=	13	10	13
知体是特	14	18	10	10	1E	16	16
PdB (9/8)	1, 5	÷	1	ı	ļ		ı
Rhill - >	6.2	٤	ı	į	ı	1	ı
HC命広事(%)	95	94	95	94	93	88	90
(*) • 00	83	98	90	06	89	7.1	88
NOx - (")	86	87	8.7	88	88	73	1.1

			 ℃ \$5	₩			
		**	28	,		퐈	* 88 *
	÷ ∓	Ξ	Ĺ	10	10	16	J 1.
位体品材	14	18	10	10	1E	16	16
Pt@(a/x)	1.0	ł	Ţ	Ţ	î	\$	1
Pd@(•)	1.0	ŀ	1	ŧ	r	ı	1
Rha (,)	0.2	1	ī	1	1	÷	ı
HC华代华 (%)	94	63	94	63	92	8.7	99
(*) * 00	82	94	95	56	98	88	7.8
NCx = (")	91	93	94	93	94	88	78

森をパルス状に流し、防艶(3)式に従って発生する二級化炭素低からCO転換率を求めて軽素ストレーン低を制定した。

さらに上記1000℃で 5 時間知然された後の 復体誘列を物発し、 X 韓國新技にて 数化セリウム の粒子理を測定した。 これらの検索を併せて第1 安~野3数に示す。

(實施調2、比較網2)

引られた辞気ガスが化用触点は実施例1と同な の存化率関定数額に保され、結果を第4数に示す。

		#X	€5 4 ≒2				
		łĸ	零	2		##	批 於 班 2
	28	2B	20	20	2e	28	2P
Cod (mo 1/1)	0.06	0.18	0.30	0.42	0.54	0.8	-
Zr@(*)	0.54	0.42	0.30	0. 18	0.06	-	0, 6
Pt# (0/1)	1.0	ı	Į	4	7	1	ţ
Rha - >	0.1	ì	ı	4	t	t	ł
HC#6# (%)	88	8.7	68	86	83	81	7.5
(4) . 00	61	85	87	89	91	75	99
NOX (*)	28	88	69	88	68	7.8	68

特開昭63-116741(6)

(実施即3、比较引3)

上紀状が2日よびは、10日ででは、10日ででは、10日には、

おられた原気ガスや化用数数は実施例1と同じの存化中別定試験に供され、結果を第5表に示す。 (実施例4、比較例4)

上記実施例3で用いた粒状関係を粉砕して得られたケーアルミナ粉末と、酸モジルコニウム粉束を兼ら衷の組成化に配合し、水を混合して実施例

3と同様にスラリー化し、同様に触媒保持層を形成した。そして各場体盤材に開樹セリウム水溶液を 2 種類の類点で含浸させた機、BOOCで5時間焼成した。その後実施到1 K~ 7 0 と同様に放
な金属を割切させ、第8歳に余す実施例4 a~4 b の排気ガスを化網放縦を存た。なお比較例 4 では消費セリウム水理放は含染しなかった。

得られた事気ガスを化用触媒は皮筋原1と同様の単化率引定は壊に供され、結項を第6表に示す。 (実施例5、比較例5)

歴化シルコニウム別求の代わりに酸化セリウム 効果を用い、頻散セリウムの代わりにオキシ塩化 シルコニウムを用いたこと以外は実施到4、比較 例4と同様にして36 6 表に示す実施例5 a ~ 5 b、 比較例5の毎年ガスを電解製を費た。

得られた弥毘ガス浄化角焼媽は尖成煎1と同様の浄化中間定試験に供され、結集をおら表に示す。 (実施群で、比較則6)

スラリーに低化ジルコニウム粉末、酸化セリウム粉末およびアルミナ粉皮を落了皮の組織性とな

	१८ १२ १५ ३	36	-	0. 2	ţ	ı	28	82	84
	14 14	38	0.2	1	ı	ı	69	98	87
		36	0, 16	0.04	1	t	93	93	94
	3	30	0.12	0.08	٤	1	94	36	94
	感	30	0. 10	0. 10		1	9.5	94	83
#	₽ĸ	3P	0.08	0.12	4	÷	94	83	94
		38	0.04	0.16	1.5	0.3	94	91	93
			Cell (mo / x)	ていなく 、)	Pt图(g/g)	RhB(•)	争化评(%)	(*) * 00	NOx = (+)

			1			
	然	83 4	比较弱	实	98 5	比较强
	42	4 6	4	5.8	2 P	5
Ce∰ (mo I / ℓ)	0. 10	0. 20	_	0.30	0.30	0.30
Zrā(")	0.40	0, 40	0.40	0.10	0.30	ı
Pt图(9/1)	1.0	-	ı	į	-1	4
PdB(.)	1.0	1	1	1, 5	1	ŧ
Rn路(,)	0. 2	ı	Ļ	0, 2	1	1
HC举代學(%)	95	94	88	94	95	91
(a) *	94	95	7.8	91	93	70
(a) a XON	82	93	7.8	90	91	7.1

-268~

特別昭63-116741 (7)

もように配合したもの、および水の混合物を用いること以外は支統例3、比較例3と調様にして、都8数1示す支統例63~66、比較例63~8 もの銀気リス存化用触媒を得た。

取られた排気ガスが化用放ୟは実施別1と関数の作化型器定試験に供され、数項を第7数に示す。 (実施例7、比較例7)

コージェライト買ハニカム根外番はの代わりにアルミニウムを含むフェライト系会成ハニカム担件 基付を用いること以外は実施例 1、比較例 1 と同様にして第7 表に示す実施例 7 タ~ 7 り、比較例 7 の後気ガスを化用酸媒を得た。

得られた集気ガスをむ用触器は実施例 1 と同様の存化率数では軽に供され、結果を第7 妻に示す。 (実施器 6、比較例 8)

アルミニウム5 w t %、クロム20w t %、投 が 飲からなるフェライト 系会成ハニカム組体を向 い、二部化炭素存留気中 G O O でで 1 O 分的、 き らに空気中 9 O O でで 1 値間触処型し、さらに実 統例 1 と瞬間にして個体数材表面に実施例 1 と同

-	1						
	E	5	K SS F	9	X 186	7	T.R.M
	ба	8b	ба	86	7.8	22	7
Cell (mo (/ 1)	0. 10	0. 20	6. 20	•	0. 10	0. 20	0.3
B(")	0. 20	0. 10	1	0. 20	0. 20	0. 10	2
¥ (0/2)		_	_	,	1.5	1.5	
Pd& (,)	2.0	Ļ	t	ş	1	,	1
Rhe (,)	0.3	ı	1	+	0.3	1	ı
七八子氏本(%)	96	94	91	88	€6	36	88
(·) "	16	92	96	83	9.1	93	85
NOX * (*)	83	92	88	84	€6	64	84

E 8 4

	爽饒	9 8	此级	8 (6
	βa	86	88	80
Ce間 (mo 1/1)	0.05	0.15	0. 2	
Zr歷(·)	0. 15	0. 05		0. 2
Pt煌(-)	1. 0	*-	-	~
Rh間(*)	0. 1	-	(=	-
HC存化率 (%)	78	79	71	68
CO = (=)	76	78	70	65
NOX * (#)	75	77	69	64

(以下杂白)

扱の活性アルミナからなる原料環境器を形成する。この組体を持なか用いて実施例1、比較例1と同様にして第3点に示す実施例8ヵ~86、比較別8ヵ~86の線気ガス浄化用無難を得た。

切られた被気ガス部化用放成は実施別1と同なの命化率制定裁験に収され、結果を禁り表に示す。 (評議)

それぞれの表より明らかに、いずれの変数がも 比較別に比べて存化率に優れている。これは、 実 佐州の作気ガス準化用除線には酸化セリウムと酸 化ジルコニウムとが少なくとも一部複合酸化物ま たは固格はとして鉄むしている効果によるもので あることが明らかである。

また部1最より実践例の非気ガスが化的効果では、酸化セリウムの粒成長はほとんどなく、健ってCO配換事(数者ストレージ的)に優れていることが明らかである。そしてセリウム原子に対するジルコニウム原子のモル比が大きくなるにつれて粒子達が小さくなり、逆にCO転換器が低下する傾向も致力取ることができる。

特開昭 63-116741 (8)

第1頁の銃き

6発 明 者 - 磁 谷 - 彰 - 男 - 愛知県愛知郡長久手町大字長承字墳道41番地の1 - 株式会 社豊田中央研究所内